



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 650 945 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94116229.9

(51) Int. Cl.⁶: **C04B 35/628, B22F 1/00,
B22F 3/22, C04B 41/85,
C23C 24/00, C03C 17/00**

(22) Anmeldetag: 14.10.94

(30) Priorität: 27.10.93 DE 4336694

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.05.95 Patentblatt 95/18

(64) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: H.C. Starck GmbH & Co. KG
Im Schleeke 78-91
D-38642 Goslar (DE)
Anmelder: INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
gemeinnützige GmbH
Im Stadtwald,
Gebäude 43
D-66123 Saarbrücken (DE)

(72) Erfinder: Schmidt, Helmut, Prof. Dr.
Im Königsfeld 29
D-66130 Saarbrücken (DE)
Erfinder: Nass, Rüdiger, Dr.
Welherstrasse 7
D-66292 Riegelsberg (DE)

Erfinder: Aslan, Mesut, Dr.
Wernher-von-Braun-Strasse 3
D-66953 Pirmasens (DE)
Erfinder: Albayrak, Sener
Ludwigstrasse 19
D-66115 Saarbrücken (DE)
Erfinder: Arpac, Ertugrul, Prof. Dr.
c/o INM gem. GmbH,
Im Stadtwald
D-66123 Saarbrücken (DE)
Erfinder: König, Theo, Dr.
Hübelstrasse 7
D-79725 Laufenburg-Rotzel (DE)
Erfinder: Fister, Dietmar, Dr.
Zechenwühlstrasse 1
D-79730 Murg (DE)

(74) Vertreter: Steiling, Lothar, Dr. et al
Bayer AG
Konzernzentrale RP
Patente Konzern
D-51368 Leverkusen (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Metall- und Keramikinterkörpern und -schichten.

(57) Metall- und Keramikinterkörper und -schichten werden dadurch hergestellt, daß man nanokristallines Metall- oder Keramikpulver, bei dem weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 60 % von der mittleren Korngröße aufweisen, in Anwesenheit mindestens einer niedrigmolekularen organischen Verbindung, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügt, welche mit an der Oberfläche der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen reagieren und/oder wechselwirken kann, in Wasser und/oder einem polaren organischen Lösungsmittel als Dispergiermedium dispergiert, das Dispergiermedium entfernt und das oberflächenmodifizierte Metall- oder Keramikpulver, das vor oder nach dem Entfernen des Dispergiermediums zu Grünkörpern oder Schichten verarbeitet worden ist,

sinteriert.

EP 0 650 945 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gesinteren Körpern oder Schichten aus Metall- oder Keramikpulver unter Verwendung einer Suspension aus oberflächenmodifizierten nanoskaligen Metall- oder Keramikteilchen.

Unter "nanoskaligen Teilchen" sollen im folgenden Teilchen verstanden werden, deren durchschnittliche Größe nicht mehr als 100 nm, insbesondere nicht mehr als 50 nm und besonders bevorzugt nicht mehr als 30 nm beträgt.

Bei der Verarbeitung von nanodispersen Materialien (Teilchen, Pulvern) existieren im wesentlichen zwei Probleme, nämlich

(a) die Kontrolle der Teilchenagglomeration bei der Verarbeitung dieser Materialien und

(b) die Herstellung von verarbeitungsfähigen keramischen Massen mit hohen Feststoffgehalten

Hinsichtlich des Problems (a) ist festzustellen, daß beim Übergang von sub-mikron zu nanoskaligen keramischen Pulvern allgemein eine Zunahme der Agglomeration beobachtet wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit abnehmender Teilchengröße auch schwache Wechselwirkungskräfte, wie z.B. van der Waals-Kräfte, erheblich an Bedeutung gewinnen bzw. dominieren. Hinzu kommt, daß die Partikeloberfläche immer mit funktionellen, d.h. kondensationstahigen, Gruppen belegt ist. Diese sind bei konventionellen Submikronpulvern nur insoweit von Bedeutung, als sie als Wechselwirkungszentren für erforderliche organische Prozeßhilfsmittel (Dispergierhilfsmittel, Bindemittel usw.) herangezogen werden können. Aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses bei nanodispersen Materialien kommt den Oberflächengruppen aber auch in einer anderen Hinsicht große Bedeutung zu. Zum einen können sie ebenfalls als Reaktionszentren für organische Prozeßhilfsmittel dienen. Zum anderen können sie aber auch durch Kondensationsreaktionen zwischen einzelnen Partikeln zur Bildung harter Agglomerate führen. Die Partikel sind dann quasi über Sinterhalse miteinander verbunden. Es ist daher wünschenswert, Verfahren zu entwickeln, mit denen die Agglomeration soweit zu beherrschen ist, daß kontrolliert agglomerierte Pulver erhalten werden können. Des weiteren wäre es günstig, wenn mit diesen Verfahren die reaktive Oberfläche nach außen abgeschirmt und so eine interpartikuläre Kondensation verhindert werden könnte.

Zum obigen Problem (b) kann bemerkt werden, daß die Herstellung von keramischen Massen mit hohen Feststoffgehalten und auf ein Formgebungsverfahren abgestimmten Verarbeitungseigenschaften erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Zur Vermeidung von Agglomeraten, die in grünen wie auch in gesinteren Körpern zu gravierenden Defekten führen können, wird allgemein in Suspensionen

gearbeitet. Zur Suspensionsstabilisierung werden Dispergierhilfsmittel zugesetzt, die die Aufgabe haben, eine Agglomeration zu verhindern und der Suspension die benötigten Verarbeitungseigenschaften zu verleihen. Bei der Suspensionsstabilisierung können zwei prinzipielle Möglichkeiten unterschieden werden, nämlich die elektrostatische und die sterische Stabilisierung.

Die elektrostatische Stabilisierung hat den Nachteil, daß aufgrund des großen hydrodynamischen Radius der suspendierten Partikel nur geringe Feststoffgehalte realisiert werden können. Demgegenüber bietet die sterische Stabilisierung die prinzipielle Möglichkeit, Suspensionen mit hohen Feststoffgehalten aus nanoskaligen Materialien herzustellen, da hier der hydrodynamische Partikelradius viel kleiner ist.

Die Vorteile der sterischen Stabilisierung wurden am Beispiel von nanodispersen SiO_2 bereits gezeigt. Als Dispergierhilfsmittel wurden hier allgemein nichtionische organische Polymere (z.B. Polymethylmethacrylat) eingesetzt, die auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden. Der Nachteil einer derartigen Stabilisierung ist, daß auch hiermit nur maximale Feststoffgehalte von ca. 20 bis 30 Vol.-% realisierbar sind und eine Übertragbarkeit auf von SiO_2 verschiedene Stoffsysteme nur mit erheblichen Einschränkungen möglich ist. Dies liegt vor allem daran, daß die für ein Material spezifischen oberflächenchemischen Eigenschaften (z.B. saure/basische Eigenschaften) nicht berücksichtigt werden können.

Es ist daher wünschenswert, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem es möglich ist, die Partikeloberfläche durch entsprechende chemische Verbindungen so zu modifizieren, daß ein optimaler Dispergiergrad erreicht und hohe Feststoffgehalte der Dispersion realisiert werden können.

Beispielsweise gehört Titanitrid (TiN) zur Gruppe der metallischen Hartstoffe und besitzt eine kubische Kristallstruktur. Aufgrund des hohen kovalenten Bindungsanteils besitzt TiN einen hohen Schmelzpunkt, eine hohe Härte sowie gute Oxidationsbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Aus diesen Eigenschaften resultieren die Anwendungen von TiN als Schichtmaterial für den Verschleißschutz auf Metallen und als eine der Komponenten in mehrphasigen Keramiken wie z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ oder $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$.

Reine TiN -Schichten bzw. TiN -Schichten mit Beimengungen von TiC werden heute über Gasphasenprozesse hergestellt. Hierzu zählen das CVD (chemical vapor deposition) und PVD (physical vapor deposition)-Verfahren. Entsprechende Anlagen sind kommerziell erhältlich und Bestandteil industrieller Fertigungsprozesse. Diese Schichten werden auf folgenden Gebieten eingesetzt:

- Verschleißschutz von Metallen bei abrasiven und tribologischen Anwendungen.
- auf Schneid-, Bohr- und Fräswerkzeugen zur Erhöhung der Zerspanungsleistung,
- als Korrosionsschutzschichten in chemischen Reaktoren,
- als Beschichtung von Uhrengehäusen und Schmuck.

Ein Nachteil der z.B. über CVD und PVD hergestellten TiN-Schichten besteht in der unzureichenden Haftung auf den Substraten, so daß die Schichten häufig abplatzen und damit beschichtete Werkzeuge vorzeitig unbrauchbar werden. Verwendbare Substrate sind Metalle mit hoher Wärmebeständigkeit, Hartmetalle, wie z.B. WC/Co oder auch keramische Wendeschneidplatten.

Eine andere Anwendung nanokristalliner keramischer Pulver wie TiN, TiC, SiC betrifft den Einsatz in Mischkeramiken, wie z.B. Al_2O_3/TiC oder Si_3N_4/TiN . Durch die Zugabe solcher Pulver zu den Matrixmaterialien können deren mechanische Eigenschaften, wie z.B. Härte, Zähigkeit oder Druckfestigkeit, verbessert werden. In gleicher Weise werden die mechanischen Eigenschaften von Bulk-Keramiken und pulvermetallurgisch hergestellten metallischen Werkstoffen durch den Einsatz nanokristalliner Pulver wesentlich verbessert.

Beispielsweise besitzt reines TiN aufgrund seines hohen kovalenten Bindungscharakters nur eine sehr geringe Sinteraktivität. Eine Verdichtung erfordert daher normalerweise den Einsatz von Sinteraktivität. Im einfachsten Fall kann dies TiO_2 sein, das an Luft in Gegenwart von Wasser an der TiN-Oberfläche gebildet wird. So ist z.B. berichtet worden, daß TiN-Pulver mit einer mittleren Korngröße von $0,1\mu m$ drucklos bei Temperaturen um $1500^\circ C$ bis zu relativen Dichten von 95 % gesintert werden kann. Dieses Sinterverhalten wird der Aktivierung der zur Verdichtung führenden Diffusionsmechanismen über die Auflösung von an der TiN-Teilchenoberfläche lokalisiertem TiO_2 zugeschrieben.

Verschiedene Publikationen beschäftigen sich mit der Sinterung von TiN unter Druck und/oder in Gegenwart von Sinteradditiven. So führt das Heißpressen von TiN-Pulvern mit einem d_{50} -Wert von $1\mu m$ bei Temperaturen bis zu $2100^\circ C$ und einem Preßdruck von 14 MPa nur zu einer Dichte von 93 % der Theorie; siehe M. Morijama et al., "Mechanical and Electrical Properties of Hotpressed TiN-Ceramics without Additives", J. Jap. Ceram. Soc., 99 (1991). Bei M. Morijama et al., "The Mechanical Properties of Hot-pressed TiN-Ceramics with Various Additives", J. Jap. Ceram. Soc., 101 (1993) wird das Verdichtungsverhalten von TiN in Gegenwart von Sinteradditiven beim Heißpressen beschrieben. Proben mit insgesamt 10 Gew.-% Al_2O_3 , Y_2O_3 und B_4C ergeben nach dem Heißpres-

sen bei $1950^\circ C$ und 14 MPa Dichten um 97 % der Theorie. Ferner ist über eine 95 %ige Verdichtung durch Heißpressen bei $1800^\circ C$ und 5.0 GPa berichtet worden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu Herstellung von Metall- und Keramikinterkörpern und -schichten bereitzustellen, das eine Kontrolle der Teilchenagglomeration und ausreichend hohe Feststoffgehalte der eingesetzten Teilchensuspension ermöglicht und bei niedrigeren Sintertemperaturen durchgeführt werden kann.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Metall- und Keramikinterkörpern oder -schichten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man nanokristallines Metall- oder Keramikpulver, wobei weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 60 % von der mittleren Korngröße aufweisen, in Anwesenheit mindestens einer niedermolekularen organischen Verbindung, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügt, welche mit an der Oberfläche der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen reagieren und/oder wechselwirken kann, in Wasser und/oder einem polaren organischen Lösungsmittel als Dispergiermedium dispergiert, das Dispergiermedium entfernt und das oberflächenmodifizierte Metall- oder Keramikpulver, das vor oder nach dem Entfernen des Dispergiermediums zu Grünkörpern oder Schichten verarbeitet worden ist, sintert.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Agglomeration von nanoskaligen Metall- und Keramikpulvern zu kontrollieren, wodurch Dispersionen derartiger Teilchen mit hohen Feststoffgehalten in zufriedenstellender Weise hergestellt werden können.

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich insbesondere nanokristalline Metall- und Keramikpulver mit einer Primärteilchengröße von vorzugsweise unter 100 nm. Dieses Pulver ist im Anlieferungszustand stark agglomiert. Besonders bevorzugte Metall- und Keramikpulver, wie sie in den Unteransprüchen definiert sind, werden in den deutschen Patentanmeldungen P 42 14 722.0, P 42 14 723.9, P 42 14 724.7 und P 42 14 725.5 offenbart. Sie sind erhältlich nach dem CVR-Verfahren, wie es aus der deutschen Patentanmeldung P 42 14 719.0 hervorgeht, in einer CVR-Vorrichtung, wie sie Gegenstand der deutschen Patentanmeldung P 42 14 725.5 ist. Der Inhalt dieser Patentanmeldungen wird durch Inbezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung aufgenommen.

Die Patentanmeldung P 42 14 719.0 offenbart ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger Metall- und/oder Keramikpulver durch Reaktion entsprechender Metallverbindungen und entsprechender

Reaktionspartner in der Gasphase -CVR-, wobei die Metallverbindung(en) und die weiteren Reaktionspartner in einem Reaktor im gasförmigen Zustand zur Reaktion gebracht, direkt aus der Gasphase homogen unter Ausschluß jeglicher Wandreaktion auskondensiert und anschließend vom Reaktionsmedium abgetrennt werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Metallverbindungen und die Reaktionspartner getrennt voneinander mindestens mit Reaktionstemperatur in den Reaktor eingebracht werden. Für den Fall, daß mehrere Metallverbindungen und/oder Reaktionspartner eingebracht werden sollen, sind die jeweiligen Gasmischungen so zu wählen, daß während des Aufheizens keine Reaktion auftritt, die zu festen Reaktionsprodukten führt. Besonders vorteilhaft läßt sich das Verfahren in einem Rohrreaktor durchführen. Es ist besonders günstig, wenn die Metallverbindungen, die Reaktionspartner und die Produktpartikel den Reaktor laminar durchströmen. Besonders bevorzugt ist es, die Metallverbindungen und die Reaktionspartner als koaxiale laminare Teilströme in den Reaktor einzubringen. Um jedoch die Durchmischung bei beiden koaxialen Teilströme sicherzustellen, wird durch Einbau eines Störkörpers in der sonst streng laminaren Strömung eine in Intensität und Aufweitung definierte Karman'sche Wirbelstraße erzeugt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens besteht also darin, daß die koaxialen, laminaren Teilströme der Metallverbindung(en) und der Reaktionspartner mittels einer Karman'schen Wirbelstraße in definierter Weise vermischt werden.

Um die energetisch stark bevorzugte Abscheidung der Reaktionsteilnehmer an der Reaktorwand zu verhindern, wird bevorzugt das Reaktionsmedium durch eine Inertgasschicht abgeschirmt. Dies kann dadurch erfolgen, daß durch speziell geformte Ringspalte in der Reaktorwand ein Inertgasstrom eingebracht wird, der über den Coandaeffekt an der Reaktorwand anliegt. Die im Reaktor durch eine homogene Abscheidung aus der Gasphase bei typischen Verweilzeiten zwischen 10 und 300 msec entstandenen Metall- oder Keramikpulverpartikel verlassen diesen gemeinsam mit den gasförmigen Reaktanten und den Inertgasen, die als Trägergas, Spülgas und zum Zwecke der Verminderung der HCl-Adsorption eingeblasen werden.

Vorzugsweise wird dann die Abtrennung der Metall- oder Keramikpulver bei Temperaturen oberhalb der Siede- bzw. Sublimationstemperaturen der eingesetzten Metallverbindungen, Reaktionspartner und/oder während der Reaktion gebildeten Zwangsanfallsprodukte vorgenommen. Die Abtrennung kann dabei vorteilhaft in einem Rückblasfilter vorgenommen werden. Wenn dieser bei hohen Temperaturen von z.B. 600 °C betrieben wird, kann die Adsorption der Gase, insbesondere der nicht

inerten Gase wie HCl, NH₃, TiCl₄ usw., an der sehr großen Oberfläche der Keramik- oder Metallpulver gering gehalten werden. Insbesondere wird bei der Herstellung von Nitriden die Bildung von NH₄Cl verhindert (größer als 350 °C).

Die noch verbliebenen, an der Pulveroberfläche adsorbierten störenden Substanzen können in einem nachgeschalteten Vakuumbehälter weiter entfernt werden, vorzugsweise wieder bei Temperaturen von ca. 600 °C. Die fertigen Pulver sollten dann unter Luftausschluß aus der Anlage ausgetragen werden.

Bevorzugte Metallverbindungen sind eine oder mehrere aus der Gruppe BCl₃, Borsäureester, Borane, SiCl₄, andere Chlorsilane, Silane, Metallhalogenide, teilweise hydrierte Metallhalogenide, Metallhydride, Metallalkoholate, Metallalkyle, Metallamide, Metallazide, Metallboranate und Metallcarbo-nyle.

Bevorzugte weitere Reaktionspartner sind einer oder mehrere aus der Gruppe H₂, NH₃, Hydrazin, Amine, CH₄, andere Alkane, Alkene, Alkine, Aryle, O₂, Luft, BCl₃, Borsäureester, Borane, SiCl₄, andere Chlorsilane und Silane.

Nach diesem Verfahren können nano- oder mikrodisperse (kristallin oder amorph) Metall- und/oder Keramikpulver hergestellt werden, wobei bevorzugte Metall- und/oder Keramikpulver Carbide, Nitride, Boride, Silizide, Phosphite, Sulfide, Oxide und/oder Kombinationen daraus der Elemente B, Al, Si, Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, La, Y, Fe, Co, Ni oder diese Elemente alleine oder in Kombination miteinander sind.

Es ist möglich, nach diesem Verfahren Metall- und Keramikpulver mit einer einstellbaren Partikelgröße zwischen 1 und 3 000 nm (3 µm) herzustellen, die eine extrem enge Teilchengrößenverteilung aufweisen. Charakteristisch für die so hergestellten Teilchen ist das vollständige Fehlen von Partikeln, die wesentlich größer als die Durchschnittskorngröße sind. So weisen die nach dem Verfahren hergestellten Pulver im allgemeinen weniger als 1 % Einzelpartikel auf, die mehr als 20 % von der mittleren Korngröße abweichen. Teilchen, die mehr als 50 % abweichen, sind nicht vorhanden.

Die nichtoxidischen Pulver weisen äußerst geringe Sauerstoffgehalte (kleiner 1 000 ppm) auf. Weitere Charakteristika der Pulver sind ihre hohe Reinheit, hohe Oberflächenreinheit und gute Reproduzierbarkeit.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die Metall- oder Keramikpulver bei äußerst niedrigen Temperaturen vollständig zu sintern. Bevorzugt beträgt dabei die Sintertemperatur 0,4 bis 0,6 der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur. Hierdurch eröffnen sich neue Anwendungsgebiete für entsprechende Keramiken.

Um die Agglomerate des Metall- und Keramik-
ausgangsmaterials in dem Dispergiermedium auf
ihre Primärteilchen zu deagglomerieren und eine
stabile nanodisperse Suspension herzustellen, wer-
den erfindungsgemäß Oberflächenmodifikatoren
eingesetzt, d.h. oberflächenmodifizierende niedrig-
molekulare organische (= kohlenstoffhaltige) Ver-
bindungen, die über mindestens (und vorzugswei-
se) eine funktionelle Gruppe verfügen, die mit an
der Oberfläche der Metall- und Keramiktellchen
vorhandenen Gruppen reagieren und/oder (zumin-
dest) wechselwirken kann. Hierzu eignen sich ins-
besondere Verbindungen mit einem Molekularge-
wicht, das nicht höher als 1 000, vorzugsweise
nicht höher als 500 und insbesondere nicht höher
als 350 ist. Derartige Verbindungen sind vorzugs-
weise unter Normalbedingungen flüssig und in dem
Dispergiermedium löslich oder zumindest emul-
gierbar.

Derartige Verbindungen weisen vorzugsweise
nicht mehr als insgesamt 30, insbesondere nicht
mehr als insgesamt 20 und besonders bevorzugt
nicht mehr als 15 Kohlenstoffatome auf. Die funk-
tionellen Gruppen, die diese Verbindungen tragen
müssen, richten sich in erster Linie nach den Ober-
flächengruppen des jeweils eingesetzten TiN-Aus-
gangsmaterials und darüber hinaus auch nach der
gewünschten Wechselwirkung. Besonders bevor-
zugt wird es, wenn zwischen den funktionellen
Gruppen der oberflächenmodifizierenden Verbin-
dung und den Oberflächengruppen der TiN-Partikel
eine Säure/Base-Reaktion nach Bronsted oder Le-
wis stattfinden kann (einschließlich Komplexbildung
und Adduktbildung). Ein Beispiel für eine andere
geeignete Wechselwirkung ist die Dipol-Dipol-
Wechselwirkung. Beispiele für bevorzugte funk-
tionelle Gruppen sind somit Carbonsäuregruppen (pri-
märe, sekundäre und tertiäre) Aminogruppen und
C-H-acide Gruppierungen. Es können auch mehre-
re dieser Gruppen in einem Molekül vorhanden
sein (Betaine, Aminosäuren, EDTA, usw.).

Demgemäß sind Beispiele für besonders be-
vorzugte Oberflächenmodifikatoren gesättigte oder
ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren (vor-
zugsweise Monocarbonsäuren) mit 1 bis 12 Koh-
lenstoffatomen (z.B. Ameisensäure, Essigsäure,
Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexan-
säure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure,
Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutar-
säure, Oxalsäure, Maleinsäure und Fumarsäure).
Bei den ungesättigten Carbonsäuren besteht zu-
sätzlich die Möglichkeit, daß mit Hilfe der ethyle-
nisch ungesättigten Doppelbindung eine Vernet-
zung durchgeführt werden kann.

Beispiele für weitere geeignete Oberflächen-
modifikatoren sind Mono- und Polyamine, insbe-
sondere solche der allgemeinen Formel R_3-nNH_n ,
worin $n = 0,1$ oder 2 und die Reste R unabhängig

voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbeson-
dere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4
Kohlenstoffatomen darstellen (z.B. Methyl, Ethyl, n-
und i-Propyl und Butyl) und Ethylenpolyamine (z.B.
Ethylen-diamin, Diethylen-triamin etc.); β -Dicarbonyl-
verbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8
Kohlenstoffatomen, wie z.B. Acetylaceton, 2,4-Hex-
andion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Ace-
tessigsäure- C_1 - C_4 -Alkylester. Organoalkoxysilane,
wie z.B. diejenigen, die zur Oberflächenmodifizie-
rung von kolloidaler Kieselsäure eingesetzt werden
(z.B. solche der allgemeinen Formel $R_4-mSi(OR')_m$,
worin die Gruppen R und R' unabhängig voneinan-
der C_1 - C_4 -Alkyl darstellen und m 1, 2, 3 oder 4 ist);
und modifizierte Alkoholate, bei denen ein Teil der
OR-Gruppen (R wie oben definiert) durch inerte
organische Gruppen substituiert ist und über die
noch vorhandenen OR-Gruppen eine Anbindung
(Kondensation) auf der Partikeloberfläche erfolgt
und die organischen Gruppen die Abschirmung
übernehmen. Beispiele hierfür sind z.B. Zirkon-
und Titanalkoholate $M(OR)_4$ ($M = Ti, Zr$), bei denen
ein Teil der OR-Gruppen durch einen Komplexbild-
ner, wie z.B. eine β -Dicarbonylverbindung oder
eine (Mono)carbonsäure ersetzt ist. Wird eine eth-
ylenisch ungesättigte Verbindung (wie z.B. Metha-
crylsäure) als Komplexbildner eingesetzt, kann dar-
über hinaus auch eine Vernetzung stattfinden (sie-
he oben).

Im Fall des TiN sind besonders bevorzugte
Oberflächenmodifikatoren Guanidincarbonat und
Guanidinpropionsäure.

Als Dispergiermedium werden Wasser
und/oder polare organische Lösungsmittel einge-
setzt. Als polare organische Lösungsmittel eignen
sich vorzugsweise solche, die mit Wasser mischbar
sind. Spezielle Beispiele für verwendbare polare
organische Lösungsmittel sind Alkohole, wie z.B.
aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
(insbesondere Methanol), Ethanol, n- und i-Propan-
ol und Butanol; Ketone, wie z.B. Aceton und Buta-
non; Ester, wie z.B. Essigsäureethylester; Ether,
wie z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran und Tetra-
hydropyran, Amide, wie z.B. Dimethylacetamid und
Dimethylformamid; Sulfoxide und Sulfone, wie z.B.
Sulfolan und Dimethylsulfoxid; und halogenierte ali-
phatische Kohlenwasserstoffe. Selbstverständlich
können auch Mischungen dieser Lösungsmittel
eingesetzt werden.

Das eingesetzte Dispergiermedium hat vor-
zugsweise einen Siedepunkt, der eine problemlose
Entfernung desselben durch Destillation (gegebe-
nenfalls unter reduziertem Druck) ermöglicht. Be-
vorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siede-
punkt unter 200°C , insbesondere unter 150°C .

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen
Verfahrens beträgt der Gehalt an Dispergiermedi-
um im allgemeinen 20 bis 90, vorzugsweise 30 bis

80 und insbesondere 35 bis 75 Gew.-%. Der Rest der Dispersion setzt sich zusammen aus Keramik- oder Metallauspulver und niedermolekularer organischer Verbindung (Oberflächenmodifikator). Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis Keramik- oder Metallauspulver/Oberflächenmodifikator im allgemeinen 1 000:1 bis 4:1, insbesondere 500:1 bis 8:1 und besonders bevorzugt 250:1 bis 10:1.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von Raumtemperatur (ca. 20 °C) bis zur Siedetemperatur des Dispergiermediums durchgeführt. Bevorzugt sind Dispergiertemperaturen im Bereich von 50 bis 100 °C. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird unter Rückfluß des Dispergiermediums gearbeitet.

Die Dispergierzeit hängt insbesondere von der Art der eingesetzten Materialien ab, beträgt aber im allgemeinen einige Minuten bis mehrere Stunden, z.B. 1 bis 24 Stunden.

Zur Verbesserung der Deagglomeration kann die Dispersion (Suspension) gegebenenfalls mit Ultraschall, Intensivmischen oder in der Keramik üblichen Mahlverfahren, z.B. Rührwerkskugelmöhlen, behandelt werden.

Nach Beendigung der Oberflächenmodifizierung kann die erhaltene Dispersion (Suspension) entweder als solche weiterverarbeitet werden (d.h. zur Herstellung von Grünkörpern oder zum Beschichten von Substraten), oder das Dispergiermedium wird von der Weiterverarbeitung ganz oder teilweise (z.B. bis zu einer gewünschten Feststoffkonzentration) entfernt. Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Entfernung des Dispergiermediums ist die Gefriertrocknung oder Gefriersprühtrocknung.

Nach dem Trocknen kann das oberflächenmodifizierte Metall- oder Keramikpulver gegebenenfalls in einem anderen Dispergiermedium, das Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel umfaßt, redispersiert werden. Für eine vollständige Redispersierung hat es sich bewährt, das Pulver zunächst mit dem Oberflächenmodifikator zu modifizieren und dann in einem organischen Lösungsmittel, einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser oder auch reinem Wasser zu redispersieren.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Metall- oder Keramik Suspensionen bzw. das trockene oberflächenmodifizierte nanokristalline Metall- oder Keramikpulver haben eine Teilchengrößenverteilung unter 100 nm. Sie können zwecks Herstellung von Grünkörpern bzw. Sinterkörpern oder -schichten auf verschiedene Weise weiterverarbeitet werden. Beispielsweise kann man Extrusionsmassen herstellen, die nach der Extrusion zu fertigen Formkörpern gesintert werden können. Hierbei werden gewöhnlich pro 100 Gew.-Teile Ex-

trusionsmassen 20 bis 80, insbesondere 30 bis 70 und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-Teile oberflächenmodifiziertes Metall- oder Keramikpulver (entweder als solches oder in Form einer z.B. wie oben hergestellten Dispersion), 10 bis 70, insbesondere 20 bis 60 und besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-Teile Dispergiermedium und 0,5 bis 20, insbesondere 2 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-Teile Additive, die aus Bindemitteln, Plastifizierungsmitteln und Mischungen davon ausgewählt werden, eingesetzt.

Die erwähnten Bindemittel und Plastifizierungsmittel werden vorzugsweise aus modifizierten Cellulosen (z.B. Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose und Carboxy-modifizierte Cellulose), Polyalkylen glykolen (insbesondere Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, vorzugsweise mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 50 000), Dialkylphthalaten (z.B. Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dipropylphthalat und Dibutylphthalat) und Mischungen dieser Substanzen ausgewählt. Selbstverständlich können auch andere Bindemittel und Plastifizierungsmittel eingesetzt werden, wie z.B. Polyvinylalkohol etc.

Die obigen Bindemittel und Plastifizierungsmittel werden benötigt, um eine extrusionsfähige Masse und eine ausreichende Formstabilität nach der Formgebung zu gewährleisten.

Nach gründlicher Durchmischung der obigen Komponenten (z.B. in einer herkömmlichen Mischvorrichtung) kann ein Teil des Dispergiermediums (vorzugsweise unter reduziertem Druck) wieder entfernt werden, bis die Extrusionsmassen den gewünschten Feststoffgehalt aufweisen. Bevorzugte Feststoffgehalte der Extrusionsmasse liegen bei mindestens 30 und insbesondere mindestens 40 Vol.-%.

Andere bevorzugte Formgebungsverfahren sind die Elektrophorese, der Schlickerguß, der Schlickerdrukkguß und das Filterpressen sowie Kombinationen von Elektrophorese und Schlickerguß, Schlickerdrukkguß oder Filterpressen; ferner das Spritzgießen, Faserspinnen, Gel-Casting und Zentrifugieren. Mit diesen Formgebungsverfahren werden kompakte Formkörper mit hohen Gründichten erhalten. Ebenso ist es möglich, die Suspensionen für Beschichtungszwecke einzusetzen. Geeignete Beschichtungsverfahren sind z.B. Tauchen, Spincoating, Rakeln, Streichen und die Elektrophorese. Als Substrate kommen z.B. Metalle, Keramiken, Hartmetalle, Glas und Cermets in Frage.

Die hergestellten Grünkörper bzw. Schichten können dann getrocknet und einer Sinterbehandlung unterzogen werden. Dabei hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die gewünschte Verdichtung bereits bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgt. Ferner werden überraschenderweise keine Sinteradditive benötigt. Die Sintertemperatur liegt

gewöhnlich im Bereich von 0,4 bis 0,6 der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur. Dies ist deutlich niedriger als nach dem Stand der Technik, wo gewöhnlich Temperaturen nahe der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur, Sinteradditive und gegebenenfalls noch Druck benötigt werden.

Die erhaltenen Keramik- und Metallsinterkörper bzw. -schichten sind gekennzeichnet durch ein nanoskaliges Gefüge mit einer Korngröße unterhalb 100 nm, einer Dichte > 95 % der Theorie und einer hohen Härte.

Die erfindungsgemäß hergestellten Metall- und Keramiksinterformkörper finden z.B. Anwendung als

- Bulk-Keramik z.B. für Schleifpulver;
- Beschichtungsmaterial für Metalle, Keramik und Glas für Dekorationszwecke, Verschleißschutz, tribologische Anwendungen, Korrosionsschutz, insbesondere als Schicht auf Schneidwerkzeugen und Schleifmitteln bzw. Schleifpulvern;
- Bestandteil in Keramik/Keramik-Kompositen. Als Matrixphase kommen insbesondere Al_2O_3 , TiC, SiC und Si_3N_4 in Frage.
- Bestandteil von Nanokompositen;
- Sinterhilfsmittel für gröbere Keramiken;
- Metall/Keramik-Komposite vom Typ Hartstoffe;
- Cermets;
- Mikroporöse Schichten für Filtrationszwecke, z.B. Mikro-Ultra-Nano-Filtration und Umkehrosmose.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne diese jedoch zu beschränken.

Beispiel 1

Oberflächenmodifizierung von nanoskaligem TiN

In 200 ml eines Gemisches aus Wasser und Ethanol (Volumenverhältnis 1:1) wird 1 g Guanidinpropionsäure gelöst. Zu der Lösung werden unter ständigem Rühren 10 g TiN-Pulver, welches nach Beispiel 2 der deutschen Patentanmeldung P 42 14 719.0 erhalten wurde, gegeben. Anschließend wird das Gemisch 5 h unter Rückfluß bei 100 °C erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Suspension abgetrennt und der Filterrückstand mit Ethanol gewaschen. Das erhaltene feuchte Pulver wird 8 h bei 70 °C getrocknet.

Beispiel 2

Redispersierung und Verschlickerung des TiN-Pulvers

60 g des oberflächenmodifizierten TiN-Pulvers aus Beispiel 1 werden unter ständigem Rühren und zwischenzeitlicher Ultraschallbehandlung zu 100 ml Wasser gegeben. Hierbei wird der pH der Suspension durch Zugabe von Tetrabutylammoniumhydroxid bei einem Wert von etwa 9 gehalten. Es resultiert ein stabiler Schlicker mit 37,5 Gew.-% Feststoffgehalt. Die Teilchengröße liegt im Bereich von 20 bis 50 nm.

Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 2 wird wiederholt, jedoch verwendet man Methanol anstelle von Wasser als Redispersiermedium.

Beispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 2 wird wiederholt, jedoch verwendet man Ethanol anstelle von Wasser als Redispersiermedium.

Beispiel 5

Grünkörperherstellung aus dem TiN-Schlicker (Schlickerguß)

50 ml des 37,5 Gew.-%igen TiN-Schlickers aus Beispiel 2 werden in eine runde PMMA-Form gegossen (Durchmesser: 40 mm, Höhe: 50 mm, Porenweite 1 µm). Nach einer Standzeit von 6 h entsteht ein Grünkörper mit den Abmessungen: Durchmesser 40 mm, Höhe 3 mm, Gründichte 40-50 % d. Th.

Beispiel 6

Gemäß Beispiel 5 wird ein Grünkörper hergestellt; jedoch wird zusätzlich Druck angewandt (z.B. 5 bar), um die Gießzeit zu verkürzen.

Beispiel 7

Sintern des Grünkörpers

Gemäß Beispiel 5 hergestellte Grünkörper werden unter kontrollierter Feuchte und Temperatur in einem Klimaschrank getrocknet. Nach dem Trocknen werden sie in Argonatmosphäre bei Temperaturen zwischen 100 °C und 300 °C gesintert. Die Aufheizrate beträgt bis $T = 600\text{ °C}$ 3 K/min, zwischen 600 °C und der isothermen Haltetemperatur 20 K/min. Durch diese Sinterbehandlung errei-

chen die Proben relative Dichten über 95 % d. Th. und weisen mittlere Korngrößen unterhalb von 100 nm auf.

Beispiel 8

Beschichtung von Al_2O_3 -Substraten

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 wird eine 20 Gew.-%ige wäßrige Suspension aus oberflächenmodifiziertem TiN-Pulver hergestellt. Eine dichtgesinterte Al_2O_3 -Platte wird durch Eintauchen in die Suspension beschichtet. Die beschichtete Platte wird getrocknet und bei 1 300 °C in einer Argonatmosphäre gesintert. Dabei wird eine feste TiN-Deckschicht mit einer Dicke von etwa 5 µm erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Keramik- oder Metallsinterkörpern oder -schichten, dadurch gekennzeichnet, daß man nanokristallines Keramik- und Metallpulver, bei dem weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 60 % von der mittleren Korngröße aufweisen, in Anwesenheit mindestens einer niedrigmolekularen organischen Verbindung, die über mindestens einer niedrigmolekularen organischen Verbindung, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügt, welche mit an der Oberfläche der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen reagieren und/oder wechselwirken kann, in Wasser und/oder einem polaren organischen Lösungsmittel als Dispergiermedium dispergiert, das Dispergiermedium entfernt und das oberflächenmodifizierte Keramik- und Metallpulver, das vor oder nach dem Entfernen des Dispergiermediums zu Grünkörpern oder Schichten verarbeitet worden ist, sintert.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 20 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 50 % von der mittleren Korngröße aufweisen.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 10 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40 % von der mittleren Korngröße aufweisen.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metall- und/oder Keramikpulver Carbide, Nitride, Boride, Silizide, Phosphide, Sulfide, Oxide und/oder Kombinationen daraus der Elemente B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, La, Y, Fe, Co, Ni oder diese Elemente alleine oder in Kombination miteinander sind.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallpulver feinteilige Pulver der Metalle Fe, Co, Ni, W und/oder Mo mit einer definierten Partikelgröße zwischen 1,0 nm und kleiner 100 nm eingesetzt werden.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallpulver feinteilige Pulver der Metalle B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und/oder Cr mit einer definierten Partikelgröße zwischen 1,0 nm und 3 µm eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Keramikpulver feinteilige Nichtoxid-Keramikpulver MeX, wobei

$Me = B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb, Mo, W, La, Fe, Co, Ni \text{ und/oder } Cr \text{ und}$
 $X = C, N, B \text{ und } Si \text{ oder Kombinationen daraus, mit Ausnahme von } Si_3N_4 \text{ größer als } 100 \text{ nm und } AlN \text{ größer als } 200 \text{ nm, eingesetzt werden.}$
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Metall- oder Keramikpulver einen Sauerstoffgehalt von weniger als 5 000 ppm aufweisen.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffgehalt weniger als 1 000 ppm beträgt.
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffgehalt weniger als 50 ppm beträgt.
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß feinteilige Oxidkeramikpulver der Metalloxide MeO, wobei

$Me = Al, Si, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, W, V, La \text{ und/oder } Y \text{ ist, wobei } Al_2O_3 \text{ in}$

der α -Phase und SiO_2 -kristallin vorliegt, eingesetzt werden.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Verunreinigungen der Metall- oder Keramikpulver, mit Ausnahme der oxidischen Verunreinigungen, kleiner als 5 000 ppm beträgt. 5
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren Ansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Verunreinigungen, mit Ausnahme der oxidischen Verunreinigungen, kleiner als 1 000 ppm beträgt. 10
14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Verunreinigungen, mit Ausnahme der oxidischen Verunreinigungen, kleiner als 200 ppm beträgt. 15
15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenmodifizierte Metall- oder Keramikpulver bei einer Temperatur, die 0,4 bis 0,6 der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur der Pulver beträgt, sintert. 20
16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigmolekulare organische Verbindung ein Molekulargewicht von nicht mehr als 1 000, insbesondere nicht mehr als 500 aufweist. 25
17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigmolekulare organische Verbindung aus aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{12} -Monocarbonsäuren, Polycarbonsäuren, Aminen der Formel $\text{R}_{3-n}\text{NH}_n$, worin $n = 0,1$ oder 2 und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6, Kohlenstoffatomen darstellen, β -Dicarbonylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Titansäureestern, modifizierten Alkoholen und Organoalkoxysilanen ausgewählt wird. 30
18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermedium ein Gemisch aus Wasser und einem polaren organischen Lösungsmittel umfaßt. 40
19. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, 45

daß 20 bis 90, und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% Dispergiermedium, bezogen auf das Gesamtgewicht von Dispergiermedium, Keramik- und Metallpulver und niedrigmolekularer organischer Verbindung, eingesetzt werden.

20. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Keramik- oder Metallpulver/niedrigmolekulare organische Verbindung 1 000:1 bis 4:1, insbesondere 500:1 bis 8:1, beträgt. 50
21. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispergierung bei einer Temperatur von 20 °C bis zur Siedetemperatur des Dispergiermediums, vorzugsweise unter Rückfluß des Dispergiermediums, durchgeführt wird. 55
22. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermedium durch Gefriertrocknen oder Gefriersprühtrocknen entfernt wird.
23. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenmodifizierte Keramik- oder Metallpulver nach dem Abtrennen des Dispergiermediums in einem anderen Medium redispergiert.
24. Metall- oder Keramiksinterkörper und -schichten, erhältlich gemäß dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23.